


TRANSPARENT GAS BARRIER FILM

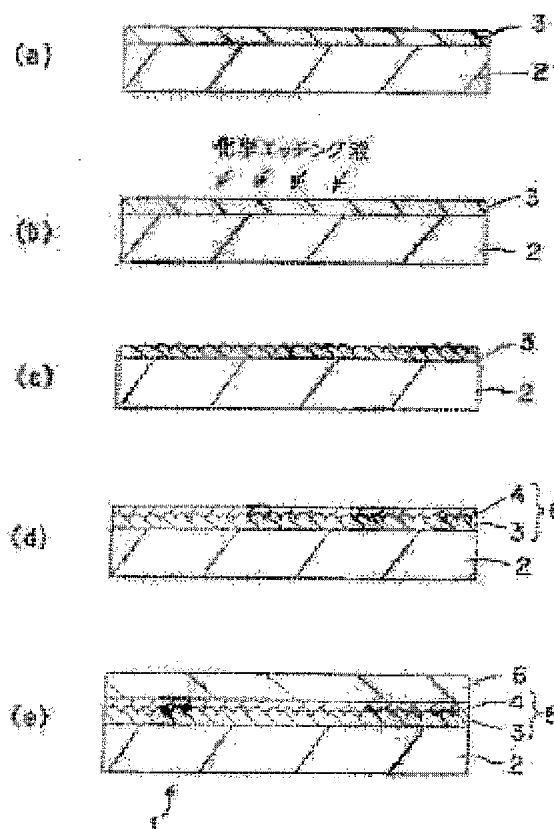
Patent number: JP2001277420 (A)
Publication date: 2001-10-09
Inventor(s): KOMADA MINORU +
Applicant(s): DAINIPPON PRINTING CO LTD +
Classification:
- **International:** *B32B9/00; B65D65/40; C08J5/18; C23C16/40; B32B9/00; B65D65/40; C08J5/18; C23C16/40;* (IPC1-7): B32B9/00; B65D65/40; C08J5/18; C08L67/02; C23C16/40
- **European:**
Application number: JP20000098856 20000331
Priority number(s): JP20000098856 20000331

Also published as:

 JP3712342 (B2)

Abstract of JP 2001277420 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent gas barrier film having a gas barrier film, which has high gas barrier properties even if thin, formed thereon. **SOLUTION:** In the transparent gas barrier film 1 wherein a gas barrier film 5 comprising an inorganic compound is provided on the single surface or both surfaces of a base material 2, the gas barrier film 5 is formed by forming a first film 3 comprising the inorganic compound on the base material and subsequently dissolving the surface of the first film 3 by a chemical etching liquid and again forming a second film 4 comprising the inorganic compound on the surface after dissolving of the first film 3.; At this time, the inorganic compound is silicon oxide and the chemical etching liquid is preferably hydrofluoric acid, an ammonium fluoride aqueous solution or a mixed solution of them and the first and second films are preferably formed by a plasma CVD method.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-277420
(P2001-277420A)

(43) 公開日 平成13年10月9日 (2001.10.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 3 E 0 8 6
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D 4 F 0 7 1
C 2 3 C 16/40		C 2 3 C 16/40	4 F 1 0 0
// C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 K 0 3 0
C 0 8 L 67:02		C 0 8 L 67:02	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-98856(P2000-98856)

(22) 出願日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 駒田 実

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100083839

弁理士 石川 泰男

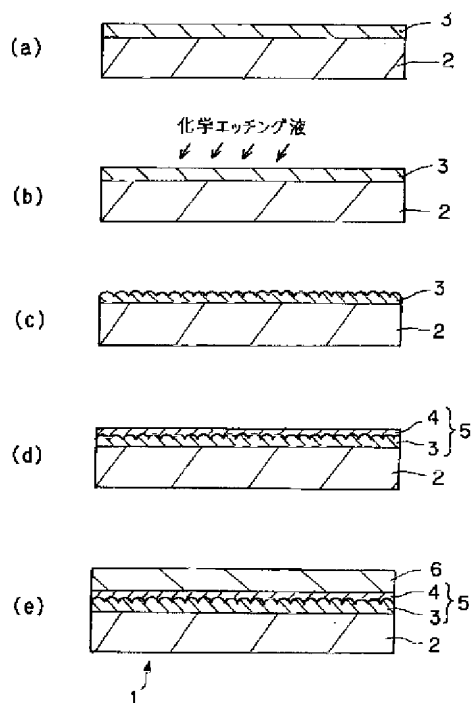
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明ガスバリアフィルム

(57) 【要約】

【課題】 薄くても高いガスバリア性を有するガスバリア膜が形成された透明ガスバリアフィルムを提供する。

【解決手段】 基材2の片面または両面に、無機化合物からなるガスバリア膜5を有する透明ガスバリアフィルム1であって、そのガスバリア膜5は、無機化合物からなる第一の膜3を形成した後、化学エッチング液で第一の膜3の表面を溶解し、溶解後の第一の膜3の表面に再度無機化合物からなる第二の膜4を形成したことによって、上記課題を解決する。このとき、無機化合物が酸化珪素であり、化学エッチング液がフッ化水素酸、フッ化アンモニウム水溶液またはこれらの混合溶液であることが好ましく、第一の膜と第二の膜がプラズマCVD法で形成されることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の片面または両面に、無機化合物からなるガスバリア膜を有する透明ガスバリアフィルムであって、

前記ガスバリア膜は、前記無機化合物からなる第一の膜を形成した後、化学エッチング液で当該第一の膜の表面を溶解し、当該溶解後の第一の膜の表面に再度前記無機化合物からなる第二の膜を形成してなることを特徴とする透明ガスバリアフィルム。

【請求項2】 前記無機化合物が、酸化珪素であり、前記化学エッチング液が、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム水溶液またはこれらの混合溶液であることを特徴とする請求項1に記載の透明ガスバリアフィルム。

【請求項3】 前記無機化合物からなる第一の膜と第二の膜が、プラズマCVD法で形成されることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の透明ガスバリアフィルム。

【請求項4】 前記ガスバリア膜の厚さが10～200nmであり、酸素透過率が $0.5\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.5\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れかに記載の透明ガスバリアフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機化合物からなるガスバリア膜を有し、食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料として好ましく用いられる透明ガスバリアフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】透明ガスバリアフィルムは、主に、
(イ)内容物の品質を変化させる原因となる酸素や水蒸気等の影響を防ぐために、食品や医薬品等の包装材料として用いられ、(ロ)液晶表示パネルやEL表示パネル等に形成されている素子が水蒸気に触れて性能劣化するのを避けるために、電子デバイス等のパッケージ材料として用いられている。透明ガスバリアフィルムには、ガスバリア性を有するフィルムを貼り合わせるものや、ガスバリア性を有する膜を湿式成膜または乾式成膜するものが従来より知られている。

【0003】特に、酸化珪素等の無機化合物によって形成されたガスバリア性を有する膜（以下「ガスバリア膜」という。）は、その優れたガスバリア性から、より高いガスバリア性が要求される包装用フィルムやパッケージ用フィルムに好ましく用いられている。こうしたガスバリア膜は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の方法や、熱CVD法やプラズマCVD法を適用して形成されている。これらのうち、プラズマCVD法は、高分子樹脂に熱的ダメージが加わらない程度の低温で酸化珪素等の無機化合物からなるガスバリア膜を形成できるので、高分子フィルムを基材とする

透明ガスバリアフィルムに好ましく適用される。

【0004】このような透明ガスバリアフィルムにおいて、高いガスバリア性を持たせるためには、上述のガスバリア膜を厚く形成する必要がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のような酸化珪素等の無機化合物からなるガスバリア膜を厚く形成する場合には、(イ)成膜時間がかかって生産性が低下したり、(ロ)ガスバリア膜の内部応力に起因したクラックが生じ、かえってガスバリア性が低下する等の問題がある。このような問題は、Society of Vacuum Coatersにおいて、J.T.Feltsら(34th Annual Technical Conference Proceedings(1991),p.99-104)や、J.E.Klemberg-Sapiehaら(36th Annual Technical Conference Proceedings(1993),p.445-449)によっても指摘されている。

【0006】本発明は、こうした問題を解決すべくなされたものであり、無機化合物からなるガスバリア膜を有した透明ガスバリアフィルムにおいて、薄くても高いガスバリア性を有するガスバリア膜が形成された透明ガスバリアフィルムを提供する。

【0007】

【課題が解決するための手段】本発明の透明ガスバリアフィルムは、基材の片面または両面に、無機化合物からなるガスバリア膜を有するものであって、前記ガスバリア膜は、前記無機化合物からなる第一の膜を形成した後、化学エッチング液で当該第一の膜の表面を溶解し、当該溶解後の第一の膜の表面に再度前記無機化合物からなる第二の膜を形成してなることに特徴を有する。

【0008】この発明は、無機化合物からなる第一の膜を形成した後、化学エッチング液でその第一の膜の表面を溶解し、その後、再度無機化合物からなる第二の膜を形成したとき、得られたガスバリア膜に高いガスバリア性が発現したことに基づいてなされたものであり、同一厚さの単一のガスバリア膜を有する透明ガスバリアフィルムと比較して、高いガスバリア性を有する透明ガスバリアフィルムとすることができる。その結果、ガスバリア膜を薄くすることができるので、ガスバリア膜の成膜工程の効率化や、透明ガスバリアフィルムの生産性の向上を達成できると共に、ガスバリア膜の内部応力に起因したクラックの発生が起らない。こうして得られた透明ガスバリアフィルムは、フレキシブル性が要求される用途に対しても、高いガスバリア性を有するものとして使用することができる。

【0009】上記の透明ガスバリアフィルムにおいて、前記無機化合物が、酸化珪素であり、前記化学エッチング液が、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム水溶液またはこれらの混合溶液であることに特徴を有する。

【0010】この発明によれば、酸化珪素でガスバリア膜を形成し、さらに、その酸化珪素からなる第一の膜の

表面を溶解する化学エッチング液として、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム水溶液またはこれらの混合溶液を用いることによって、ガスバリア性に優れた透明ガスバリアフィルムを製造できる。このとき、第一の膜の表面を、安価な化学エッチング液と比較的簡単な処理装置を使用して溶解処理できるので、製造コストの低減を図ることができる。

【0011】上記の透明ガスバリアフィルムにおいて、前記無機化合物からなる第一の膜と第二の膜が、プラズマCVD法で形成されることが好ましい。

【0012】プラズマCVD法は、高分子樹脂に熱的ダメージが加わらない程度の低温で無機化合物からなるガスバリア膜を形成できるので、高分子フィルムを基材とする透明ガスバリアフィルムの製造が容易となる。また、その成膜条件を制御し易く、得られる膜質を容易に変化させることができるので、上記の第一の膜の化学エッチング液に対する溶解性や、溶解させた後の第一の膜の表面形態を任意に調節することができる。さらに、プラズマCVD法は、成膜された第一の膜と基材との界面を化学結合させることができるので、その両者間の密着性を十分に高くさせることができる。

【0013】上記の透明ガスバリアフィルムにおいて、前記ガスバリア膜の厚さが10～200nmであり、酸素透過率が $0.5\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.5\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることに特徴を有する。

【0014】この発明によれば、ガスバリア膜の厚さを10～200nmと薄く形成した場合であっても、上述のような酸素透過率と水蒸気透過率を有する透明ガスバリアフィルムを製造することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の透明ガスバリアフィルムの製造プロセスの工程フロー図である。本発明の透明ガスバリアフィルム1は、図1(e)に示すように、基材2の片面または両面に、無機化合物からなるガスバリア膜5を有する。そして、そのガスバリア膜5は、無機化合物からなる第一の膜3を形成し(図1(a))、その後、化学エッチング液でその第一の膜3の表面を溶解し(図1(b))、当該溶解後の第一の膜3の表面に(図1(c))、再度前記と同じ無機化合物からなる第二の膜4を形成(図1(d))するプロセスを少なくとも経ることによって作製される。従って、本発明においては、こうしたプロセスを少なくとも経て形成されたガスバリア膜5であればよく、その後さらに、化学エッチング液で第二の膜4の表面を溶解し、当該溶解後の第二の膜4の表面に、再度前記と同じ無機化合物からなる第三の膜(さらに同様な第四の膜、第五の膜等)を順次形成したものも本発明に含まれる。その後、他の積層材料6を必要に応じて設けることによって、本発明の透明ガスバリアフィルム1が製造される(図1

(e))。

【0016】本発明においては、(i)化学エッチング液によって、第一の膜中に存在するガスバリア作用に劣る低結晶性の粒界領域が選択的に溶解除去され、(ii)再度第二の膜を成膜することによって、溶解されずに残ったガスバリア作用に優れた高結晶性の粒領域に、同じくガスバリア作用に優れた高結晶性の微細な粒を新たに形成してガスバリア膜を作製した。本発明者は、こうして作製されたガスバリア膜が、優れたガスバリア作用を有する緻密な膜となることを見だし、本発明を達成したものである。その結果、上述のようなプロセスで形成されたガスバリア膜5を有する透明ガスバリアフィルム1は、単一のプロセスで成膜された同一厚さのガスバリア膜を有する透明ガスバリアフィルムと比べて、高いガスバリア性を発揮することができるという特徴がある。

【0017】以下、図1に示した製造プロセスを説明しつつ、本発明の透明ガスバリアフィルムについて説明する。

【0018】(1) 第一の膜の形成

先ず、図1(a)に示すように、基材2の片面または両面に、無機化合物からなる第一の膜3を形成する。

【0019】基材2には、高分子樹脂からなる透明なフィルムが用いられる。代表例としては、食品、医薬品その他の包装用フィルムや電子デバイス等のパッケージ材料として一般的に使用されているポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、二軸延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム、二軸延伸ポリアミド(ONY)フィルム、ポリイミド(PI)フィルム、ポリエチレン(PE)フィルム、ポリエチレンナフタレート(PEN)フィルム、ポリカーボネート(PC)フィルム、環状ポリオレフィン(CPO)フィルム、エチレン-四フッ化エチレン共重合体(ETFE)フィルム等を挙げることができる。これらのフィルムは、機械的強度と寸法安定性に優れているので、PVD法やCVD法による成膜中、または成膜後の製造工程中に引張り張力が加わっても安定して製造することができる。さらに、それらのフィルムは表面平滑性にも優れているので、無機化合物からなる第一の膜3を均一に形成し易いという利点がある。基材2は、ロール状に巻き上げられた長尺品が便利である。基材2の厚さは、得られる透明ガスバリアフィルム1の用途によって異なるので一概には規定できないが、一般的な包装材料やパッケージ材料用の基材として用いる場合には、3～188 μm が好ましい。

【0020】基材2の表面には、第一の膜3との密着性の向上を目的としたアンカーコート処理層を必要に応じて設けることができる。アンカーコート処理は、基材2であるプラスチックフィルムの製造途中または製造された後に、二次加工処理等によって行うことができる。アンカーコート処理層を設けるためのアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレ

タン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、およびアルキルチタネート等を、単独または二種以上併せて使用することができる。アンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。また、基材2の表面に、コロナ放電処理、真空中または大気中でのプラズマ処理、火炎処理、グロー放電処理、粗面化処理、薬品処理等の処理を行って、第一の膜3との間の密着性を向上させることもできる。

【0021】第一の膜3は、ガスバリア性を有する無機化合物からなるものであり、上記の基材2の片面または両面に形成される。第一の膜3を片面に形成するか両面に形成するかは、最終的に得られる透明ガスバリアフィルムの用途や使用態様に応じて任意に選定される。

【0022】第一の膜3を構成する無機化合物としては、ガスバリア性を有するもの、例えば酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化珪素等を挙げることができる。なかでも、酸化珪素からなる膜は、高いガスバリア性を発揮するので、第一の膜3、ひいてはガスバリア膜5として好ましく用いられる。

【0023】第一の膜3は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の方法や、熱CVD法やプラズマCVD法を適用して形成される。これらの方法は、基材の種類、成膜材料の種類、成膜のし易さ、工程効率等を考慮して選択される。

【0024】これらのうち、プラズマCVD法は、高分子樹脂に熱的ダメージが加わらない程度の低温（およそ $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲）で酸化珪素等の無機化合物からなる第一の膜3および第二の膜4を形成できるので、高分子フィルムを基材2とする透明ガスバリアフィルム1のガスバリア膜5の形成に好ましく適用される。また、プラズマCVD法は、一定圧力の原料ガスを放電させてプラズマ状態にし、そのプラズマ中で生成された活性粒子によって基材表面での化学反応を促進して形成する方法であり、原料ガスの種類・流量、成膜圧力、投入電力等によって得られる膜の種類や物性（膜質）を制御できるという利点がある。さらに、プラズマCVD法で第一の膜3を成膜すると、その第一の膜3と基材2とがその界面で化学結合するので、その両者間の密着を十分に高くさせることができる。

【0025】例えば、酸化珪素からなる第一の膜3を形成する場合には、プラズマCVD装置の反応室内に、有機珪素化合物ガスと酸素ガスとの混合ガスを所定の流量で供給すると共に、電極に直流電力または低周波から高周波の範囲内での一定周波数を持つ電力を印加してプラズマを発生させ、そのプラズマ中で有機珪素化合物ガスと酸素ガスとが反応することによって、酸化珪素からなる第一の膜3が基材2上に形成される。使用されるプラズマCVD装置のタイプは特に限定されず、種々のタイプのプラズマCVD装置を用いることができる。通常

は、長尺の高分子樹脂フィルムを基材2として用い、それを搬送させながら連続的に酸化珪素からなる第一の膜3を形成できる連続成膜可能な装置が好ましく用いられる。

【0026】酸化珪素からなる第一の膜3を形成する際の混合ガスとしては、(I)ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、テトラメトキシシラン(TMO S)、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、またはヘキサメチルジシラゼン等の有機珪素化合物ガスと、酸素ガスとを混合したものや、(II)シラン系ガスと、酸素ガスまたは酸化物ガスとを混合したもの、例えば、 SiH_4 ガスに、 N_2 ガス、 O ガス、 NO ガス、 CO ガス、 CO_2 ガス、 O_2 ガス、 Ar ガス等を混合させたガスを好ましく用いることができる。

【0027】また、例えば、窒化珪素膜(Si_3N_4)からなる第一の膜3を形成する場合には、混合ガスとして、 $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ ガス、ヘキサメチルジシラゼン(HMDS) + O_2 ガス等を好ましく用いることができる。この際、ヘキサメチルジシラゼン(HMDS) + O_2 ガスで成膜した場合には、 $\text{Si}_3\text{N}_x\text{O}_y$ の膜となる。

【0028】なお、上述のように成膜された第一の膜中には、原料となる混合ガス由来の成分、例えば有機珪素化合物ガスを使用する場合には炭素原子等、が含まれることがある。

【0029】こうして形成される第一の膜3は、後述の化学エッチング液に対する溶解挙動を考慮して成膜条件が設定され、その膜質が制御される。なお、通常、その厚さは、 $5 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲で形成されることが好ましい。厚さが 5 nm 未満では、基材2の表面を被覆する十分な膜が形成されないことがある。一方、厚さが 50 nm を超えても、特に問題とはならないが、低結晶性の粒界領域12が形成されている状態となるので、あまり厚くする必要はないと考えられたためである。

【0030】(2)化学エッチング液による溶解次に、図1(b)(c)に示すように、形成された第一の膜3の表面を、化学エッチング液で溶解する。

【0031】第一の膜3は、化学エッチング液によって、その第一の膜中に存在するガスバリア作用に劣る低結晶性の粒界領域12が選択的に溶解除去される。図2と図3は、酸化珪素からなる第一の膜3を、フッ化水素酸からなる化学エッチング液で溶解させた際の溶解挙動の説明図である。図2は、化学エッチング液で溶解させる前の第一の膜3の表面形態の一例を示す断面図であり、図3は、化学エッチング液で溶解させた後の第一の膜3の表面形態の一例を示す断面図である。

【0032】酸化珪素からなる第一の膜3は、フッ化水素酸からなる化学エッチング液に比較的溶解し難い微細

な高結晶性の粒領域11と、その粒領域11相互間の化学エッチング液に選択的に溶解し易い低結晶性の粒領域12とで構成されている。こうした第一の膜3の表面に化学エッチング液を接触させると、粒領域12が選択的に溶解除去され、図2に示す平滑な表面形態から図3に示す微小な凹凸状の表面形態に変化するのが、原子間力顕微鏡(AFM)によって観察される。なお、原子間力顕微鏡は、例えば、Digital Instruments製のNano ScopeIIIや、同種のセイコー電子製、Topometrix製等の機種を使用できる。

【0033】こうした溶解現象は以下のように説明される。すなわち、PVD法等の方法やCVD法による膜の形成は、核発生とその核を中心として起こる核成長によって島が形成され、やがて隣接する島同士が接触し、合体することでさらに大きな島が形成されて粒領域11(本発明において「高結晶性の粒領域11」という。)が形成される。その島が小さいうちは、島同士が接触し合体する際に、それらの結晶性が異なっても結晶の再配列が生じてより安定な構造となる。しかし、島が大きくなると、そうした再配列が起こらなくなり、島同士が接触しても合体せず、結晶性の低いアモルファス状の境界面が生じることとなる。上述の粒領域12は、この境界面およびその近傍部分からなる結晶性の低い部分(本発明において「低結晶性の粒領域12」という。)であり、酸素や水蒸気等のガスが透過し易く、ガスバリア性を悪化させる要因となるものである。しかし、この粒領域12は、格子欠陥や転移等が起こって歪みが生じた表面エネルギーの高い状態になっていると考えられるので、格子欠陥等が少なくと考えられる粒領域11に比べて、化学エッチング液の攻撃により溶解しやすい状態になっていると考えられる。従って、本発明においては、化学エッチング液を、第一の膜3の表面に接触させることによって、その粒領域12が溶解され、図3に示すような微小な凹凸状の表面形態に変化したと考えられる。

【0034】第一の膜3の溶解性は、その成膜条件によって影響されるが、本発明においては、PVD法等の方法やCVD法のように成膜条件によってその膜質を制御し易い方法で成膜されるので、その溶解性を調整することができる。特に、上述したプラズマCVD法は、成膜条件を変化させて膜質を制御し易いという利点がある。

【0035】化学エッチング液は、第一の膜3を構成する無機化合物の種類によって任意に選択され、ガスバリア作用に劣る低結晶性の粒領域12を選択的に溶解除去できるものが選定される。例えば、酸化珪素からなる第一の膜3の場合には、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム水溶液またはこれらの混合溶液を用いることが好ましい。また、化学エッチング液としては、フッ化水素酸やフッ化アンモニウム水溶液の他、酸化剤を含む腐食性物質およびその溶液、その他の酸性水溶液、例えば、硝

酸水溶液、塩化第二鉄水溶液、塩酸水溶液等を任意に選択して用いることも可能である。

【0036】化学エッチング液は、その濃度、処理時間、処理温度等を任意に変化させて、第一の膜3の溶解速度や溶解状態を調節することができる。例えば、酸化珪素からなる第一の膜3に対してフッ化水素酸を用いる場合には、フッ化水素酸を50質量%以下の濃度に任意に調製し、0~100℃の範囲の所定の温度に適宜設定して処理することができる。実際は、第一の膜3の膜質に大きく影響されるので、第一の膜3の種類や溶解後の表面状態等によって各処理条件が設定される。フッ化水素酸に代えてフッ化アンモニウム水溶液を用いた場合、またはフッ化水素酸とフッ化アンモニウム水溶液との混合溶液を用いた場合も、上述と同様にそれぞれの処理条件が設定される。

【0037】化学エッチング液を第一の膜3の表面に接触させる方法としては、その蒸気を噴霧したり、その水溶液中に浸漬するディップ処理やその水溶液を吹き付けるスプレー処理等を行うことができ、特に限定されない。

【0038】(3) 第二の膜の形成

次に、図1(d)に示すように、溶解後の第一の膜3の表面に、再度無機化合物からなる第二の膜4を形成することによって、ガスバリア膜5が作製される。図4は、図3に示した第一の膜3の表面上に、第二の膜4が形成される形態の一例を示す断面図である。

【0039】第二の膜4は、第一の膜3の表面上の、溶解されずに残った高結晶性の粒領域11に、同じく高結晶性の微細な粒13が新たに発生し成長することによって形成される。なお、溶解後の第一の膜3の表面は、高結晶性の粒領域11が露出しているので、第二の膜4の成膜時の核形成が起こり易い。

【0040】こうして作製されたガスバリア膜5は、第一の膜3の表面で溶解されずに残った高結晶性の粒領域11と、その第一の表面3上に新たに形成された高結晶性の粒13とによって、緻密で結晶性の高い領域が形成されてなるものである。その高結晶性の粒領域11と高結晶性の粒13は、いずれも優れたガスバリア作用を有するので、作製されたガスバリア膜5は、高いガスバリア性を発揮することができる。

【0041】第二の膜4は、通常、上述したような第一の膜3の成膜方法と同じ方法で形成されるが、異なる方法で形成してもよい。例えば、第一の膜3がプラズマCVD法で形成された場合には、第二の膜4もプラズマCVD法で形成することが好ましいが、イオンプレーティング法等の異なる方法で形成することも可能である。成膜条件も、通常、第一の膜3の場合と同じ条件に設定される。

【0042】こうして形成される第二の膜4の厚さは、5~50nmの範囲で形成されることが好ましい。厚さ

が5 nm未満では、第一の膜3の表面を被覆する十分な膜4が形成されないことがある。一方、厚さが50 nmを超えても、特に問題とはならないが、低結晶性の粒界領域12が形成されている状態となるので、あまり厚くする必要はないと考えられたためである。

【0043】第一の膜3と第二の膜4とによってガスバリア膜5が作製されるが、そのガスバリア膜5の好ましい厚さとしては、10~200 nm、さらに好ましくは10~100 nmである。本発明においては、こうした薄いガスバリア膜5であっても、高いガスバリア性を発揮する。ガスバリア膜5の厚さが10 nm未満の場合には、十分なガスバリア性を有しないことがある。

【0044】一方、ガスバリア膜の厚さが200 nmを超えてもガスバリア性の点では何ら問題はないので、そうしたガスバリア膜を形成することも可能である。しかし、生産性が低下したり、内部応力に基づくクラックが発生するという製造上の問題が起こることがある。さらに、得られた透明ガスバリアフィルムのフレキシブル性が低下し、包装材料等のようにフレキシブル性が要求される用途として用いることができなかつたり、透明性や外観が低下したり、フィルムのカールが増大したりする等の問題が起こることがある。

【0045】また、本発明の透明ガスバリアフィルムが比較的薄さを要求されない用途、例えば、フィルム液晶ディスプレイ用ガスバリア膜、フィルム有機ELディスプレイ用ガスバリア膜またはフィルム太陽電池用ガスバリア膜等の用途、に用いられる場合には、ガスバリア性が優先して要求される。そのため、上述の10~200 nmの厚さの範囲内において、ガスバリア膜の厚さを、前述のフレキシブル性が要求される用途の場合よりも相対的に厚めにすることが好ましい。

【0046】本発明においては、以上のようなプロセスを少なくとも経て形成されたガスバリア膜5であればよく、その後、化学エッチング液で第二の膜4の表面を溶解し、当該溶解後の第二の膜4の表面に、再度前記と同じ無機化合物からなる第三の膜、さらに同様な方法で第四の膜や第五の膜等を、順次形成することもできる。各々の膜を構成する粒（グレイン）は、大きなもので約50 nm、最大でも約80 nm程度であるので、第三の膜を形成する場合、例えば、第一の膜3を約50 nm厚で形成し、その後その表面を溶解し、さらに第二の膜4を約50 nm厚で形成し、その後その表面を溶解し、さらに第三の膜を約50 nm厚で形成して、三層からなるおよそ150 nm厚のガスバリア膜を形成することができる。同様にそれ以上の層からなるガスバリア膜も形成することができる。

【0047】(4) 透明ガスバリアフィルム
最後に、図1(e)に示すように、第一の膜3と第二の膜4で構成されたガスバリア膜5上に、他の積層材料6を必要に応じて設けて、本発明の透明ガスバリアフィル

ム1を作製する。

【0048】他の積層材料6としては、透明ガスバリアフィルム1の用途に応じて適宜選択された材料が設けられる。例えば、低密度ポリエチレンフィルム(LDPE、LLDPE)やキャストポリプロピレンフィルム(CPP)を、ウレタン系接着剤やイソシアネート系接着剤を介してガスバリア膜5上に積層することができる。また、エチレン酢酸ビニル共重合体フィルム(EVA)を、押出しラミネーション法によってガスバリア膜5上に形成して積層させることもできる。

【0049】本発明の透明ガスバリアフィルム1には、さらに、PVC法等の方法やCVD法のような乾式成膜や塗工等の湿式成膜によって形成した積層材料を、基材2と第一の膜3との間、基材2の裏面側等に必要に応じて積層することも可能である。このとき、基材2の表面には、本発明の目的を阻害しない範囲内で、第一の膜3との密着性の向上を目的としたアンカーコート処理層を設けることができる。アンカーコート処理層を設けるためのアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、およびアルキルチタネート等を、単独または二種以上併せて使用することができる。これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。

【0050】なお、本発明の透明ガスバリアフィルム1でいうところの「透明」とは、あくまでもガスバリア膜に関してのことである。従って、各種の用途に供するために、基材2やその他積層材料のうち、透明性が劣る層を任意に積層させることは自由であり、最終製品として求められる透明ガスバリアフィルム1の透明性およびその程度は、各種の用途によって異なる。例えば、本発明の透明ガスバリアフィルム1を包装材料として用いる場合には、内容物を光線から保護するために、有色インキ等で印刷して遮光性を出してもかまわない。その他帯電防止剤やフィラー等、透明ガスバリアフィルム全体の透明性を悪くする要因がある添加物を練り込んだ層を積層したり、透明性がない金属箔等を積層したりすることができる。ただし、フィルム液晶ディスプレイ用ガスバリア膜、フィルム有機ELディスプレイ用ガスバリア膜またはフィルム太陽電池用ガスバリア膜等の用途に用いられる場合には、透明ガスバリアフィルム全体の透明性が要求されるので、本発明におけるガスバリア膜の透明性による効果が大きい。

【0051】ガスバリア膜5を10~200 nm、好ましくは10~100 nmの厚さで形成した透明ガスバリアフィルム1は、酸素透過率が0.5 cc/m²/day以下で水蒸気透過率が0.5 g/m²/day以下、より好ましくは酸素透過率が0.1 cc/m²/day以下で水蒸気透過率が0.3 g/m²/day以下の極

めて優れたガスバリア性を発揮する。本発明の透明ガスバリアフィルム1は、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気をほとんど透過させないので、高いガスバリア性が要求される用途、例えば食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料用に好ましく用いることができる。

【0052】

【実施例】以下に実施例および比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

【0053】（実施例1）基材2として、厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（ユニチカ製、PTM）を用いた。この基材2の一方の面に、プラズマCVD法によって酸化珪素からなる第一の膜3を形成した。プラズマCVD装置としては、周波数90kHzの低周波電源を備える平行平板型プラズマCVD装置（アネルバ製、PED-401）を使用した。成膜条件としては、原料ガスにはヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）ガス（東レ・ダウ・コーニング・シリコン（株）、SH200、0.65CSt）1.5sccm、酸素ガス（太陽東洋酸素（株）、純度99.9999%以上）15sccm、ヘリウムガス30sccmを用い、投入電力250W、成膜圧力33.325Pa（250mTorr）で、成膜時間を調整して膜厚が20nmとなるまで成膜した。なお、sccmは、standard cubic cm per minuteの略である。

【0054】次に、得られた第一の膜3を、化学エッチング液として用いた0.5質量%フッ化水素酸（23℃）に10秒間ディップ処理し、水洗、乾燥を行って、酸化珪素からなる第一の膜3の表面を溶解した。

【0055】その後、第一の膜3を成膜したのと同じ装置・条件で、溶解後の第一の膜3の上に、酸化珪素からなる第二の膜4を形成し、第一の膜3と第二の膜4とから構成されるガスバリア膜5を作製し、実施例1の試験試料とした。このときの第二の膜4の成膜は、ガスバリア膜5の全体の厚さが50nmとなるように、成膜時間を調整した。なお、膜厚はTEM（透過型電子顕微鏡）により求めた。

【0056】得られた試験試料について、酸素ガス透過率測定と水蒸気透過率測定を行ってガスバリア性を評価した。酸素ガス透過率は、酸素ガス透過率測定装置（MOCON社製、OX-TRAN 2/20）を用い、23℃、ドライ（0%Rh）の条件で測定した。水蒸気透過率は、水蒸気透過率測定装置（MOCON社製、PERMATRAN-W 3/31）を用い、37.8℃、100%Rhの条件で測定した。ガスバリア性の評価基準は、酸素ガス透過率（OTR）が0.5cc/m²/day以下であり、且つ水蒸気透過率（WVTR）が0.5g/m²/day以下とした。なお、ccは、ml（ミリリットル）である。

【0057】（比較例1）実施例1と同じ装置・条件

で、厚さ50nmの第一の膜3のみからなるガスバリア膜5を一回の成膜操作で作製し、比較例1の試験試料とした。得られた試験試料のガスバリア性の評価も、実施例1と同様に行った。

【0058】（比較例2）実施例1と同じ装置・条件で、厚さ20nmの第一の膜3を形成した。その後、溶解処理は行わずに、第二の膜4を形成し、第一の膜3と第二の膜4とから構成される厚さ50nmのガスバリア膜5を作製し、比較例2の試験試料とした。得られた試験試料のガスバリア性の評価も、実施例1と同様に行った。

【0059】（評価結果）

【表1】

	酸素透過率 (cc/m ² /day)	水蒸気透過率 (g/m ² /day)
実施例1	0.5	0.5
比較例1	2.0	2.2
比較例2	2.5	2.3

【0060】実施例1の試験試料は、優れたガスバリア性を示したのに対し、比較例1、2の試験試料は、酸素ガス透過率（OTR）と水蒸気透過率（WVTR）の何れも評価基準を上回り、不十分なガスバリア性を示した。

【0061】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の透明ガスバリアフィルムによれば、(i)化学エッチング液によって、第一の膜中に存在するガスバリア作用に劣る低結晶性の粒界領域が選択的に溶解除去され、(ii)再度第二の膜を成膜することによって、溶解されずに残ったガスバリア作用に優れた高結晶性の粒領域に、同じくガスバリア作用に優れた高結晶性の微細な粒を新たに形成してガスバリア膜を作製したので、そのガスバリア膜を有する透明ガスバリアフィルムは、単一のプロセスで成膜された同一厚さのガスバリア膜を有する透明ガスバリアフィルムと比べて、高いガスバリア性を発揮することができる。その結果、ガスバリア膜を薄くできるので、ガスバリア膜の成膜工程の効率化や、透明ガスバリアフィルムの生産性の向上を達成できると共に、ガスバリア膜の内部応力に起因したクラックの発生が起らない。こうして得られた透明ガスバリアフィルムは、フレキシブル性が要求される用途に対しても、高いガスバリア性を有するものとして使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の透明ガスバリアフィルムの製造プロセスの工程フロー図である。

【図2】化学エッチング液で溶解させる前の第一の膜の表面形態の一例を示す断面図である。

【図3】化学エッチング液で溶解させた後の第一の膜の

表面形態の一例を示す断面図である。

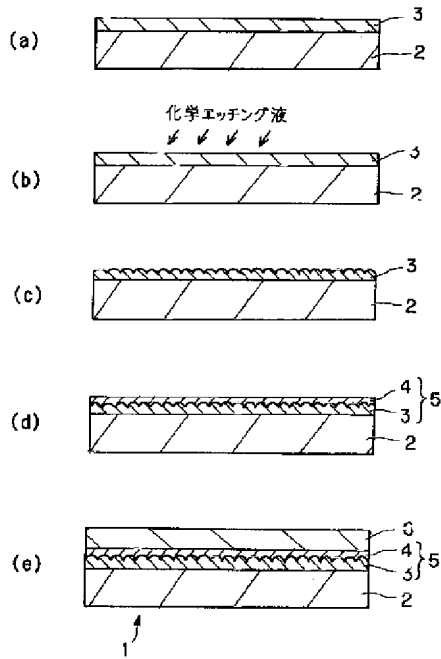
【図4】図3に示した第一の膜の表面上に第二の膜が形成される形態の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

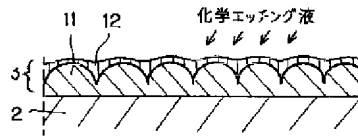
- 1 透明ガスバリアフィルム
- 2 基材
- 3 第一の膜

- 4 第二の膜
- 5 ガスバリア膜
- 6 積層材料
- 11 粒領域
- 12 粒界領域
- 13 粒

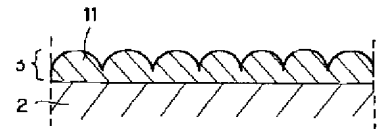
【図1】



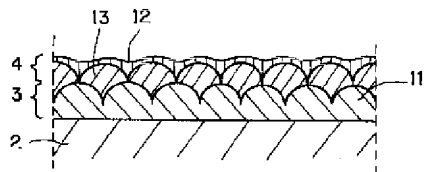
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3E086 BA04 BA15 BB02 BB05 BB22
CA01 CA28 CA31 DA02 DA08
4F071 AA46 AF08Y AF09Y BC01
4F100 AA01B AA01C AA01D AA01E
AA20B AA20C AA20D AA20E
AK41 AT00A BA03 BA05
BA06 BA07 BA10A BA10C
BA10E BA25 EH66B EH66C
EH66D EH66E EJ01B EJ01D
EJ15B EJ15D GB15 GB23
JD02B JD02C JD02D JD02E
JD03 JD04 JN01B JN01C
JN01D JN01E YY00
4K030 BA44 BB13 CA07 CA12 DA08
FA01 LA01